

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A. O. 3148

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

de **PARIS**

par

M. Jen-Pierre LOUP

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse :

**ETUDE DES DEFAUTS PONCTUELS DE LA ZIRCONÉ
AU MOYEN DE L'ÉMISSION THERMO-ELECTRONIQUE**

soutenue le 17 Mai 1969 devant la Commission d'Examen

MM. H. CURIEN,
R. COLLONGUES
F. CABANNES
M. RODOT
A. M. ANTHONY

Président
Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552226_0038

phys. stat. sol. 38, 499 (1970)

Subject classification: 10.1 and 17; 14.1; 21

Centre de Recherches sur la Physique des hautes températures, Orléans

Émission thermo-électronique, conduction électrique et thermogravimétrie dans l'étude des défauts ponctuels de la zircone

Par

J. P. LOUP et A. M. ANTHONY

L'émission thermo-électronique de la zircone non activée est étudiée en présence d'oxygène de 10^{-6} à 10^{-11} atm dans le domaine de température 1650 à 1900 °K. Le réseau d'isothermes fait apparaître deux domaines de pression; sous basse pression le courant émis varie en $p_{O_2}^{-1/6}$ et sous pression plus élevée en $p_{O_2}^{-1/3}$. L'énergie „d'activation apparente“ de l'émission à pression fixe, est très proche dans les deux domaines. On montre que l'émission de l'oxyde ne dépend pas de son état de surface mais est liée à la nature et à la concentration des défauts atomiques ponctuels présents dans le volume du solide. Le désordre anti-Frenkel, avec des ions oxygène simplement chargés, est proposé; il permet d'effectuer la synthèse des résultats expérimentaux d'émission, de conductivité, de nombre de transport et de thermogravimétrie.

The thermal emission of electrons from non-activated zirconia is studied under oxygen pressure of 10^{-6} to 10^{-11} atm in the temperature range of 1650 to 1900 °K. The network of isotherms shows two pressure ranges; under low pressure, the emitted current follows $p_{O_2}^{-1/6}$ and under higher pressure as $p_{O_2}^{-1/3}$. The "apparent activation energy" of the emission at a fixed pressure is very close each other in both domains. It is shown that the emission from the oxide is independent of its surface state but is connected with the nature and concentration of point atomic defects present in the bulk of the solid. The anti-Frenkel disorder of single charged oxygen ions is investigated; it makes possible an unique discussion of experimental results of emission, conductivity, number of transport, and thermogravimetry.

1. Introduction

Les études poursuivies, depuis le début du vingtième siècle, sur l'émission des oxydes, avaient essentiellement pour but d'obtenir de bons émetteurs utilisés dans les tubes électroniques. Des traitements chimiques ou thermiques spéciaux permettent d'augmenter considérablement l'émission des oxydes qui sont alors dits activés. Ces oxydes activés sont hors d'équilibre avec l'atmosphère résiduelle d'oxygène présente dans le tube électronique qui est sous vide.

Nous avons été amenés, dans une optique tout à fait différente, à nous intéresser à l'émission d'oxydes non activés, en équilibre avec une atmosphère d'oxygène. En effet, à l'occasion de mesures de la résistivité d'isolants dans l'air et à haute température, nous avons observé des courants de fuite provoqués par l'émission thermo-ionique des oxydes réfractaires constituant la paroi du four [1, 2].

Nous exposons tout d'abord nos résultats sur l'émission de la zircone en fonction de la pression d'oxygène puis nous envisageons les deux hypothèses qui sont

susceptibles d'expliquer l'allure des isothermes obtenues. Historiquement on a toujours tenté d'expliquer les propriétés thermo-électroniques des cathodes à oxyde, soit par l'état de la surface, soit par l'existence de défauts ponctuels atomiques dans le volume. Nous adoptons cette démarche et analysons successivement l'hypothèse de la chimisorption d'ions oxygène négatifs à la surface de la zircone et l'hypothèse de défauts ponctuels dans le volume dont la nature et la concentration varient avec la pression d'oxygène. Afin de pouvoir conclure nous faisons appel à des résultats expérimentaux de conductivité, de nombre de transport et de thermogravimétrie.

2. Rappel de la théorie de l'émission thermo-électronique

Les flux des électrons émis par un solide en fonction de sa température T et de son travail de sortie Φ est donné par la loi de Richardson :

$$J_0 = A T^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) \quad (2.1)$$

avec : J_0 densité de courant émis, extrapolé à tension V cathode-anode nulle selon la loi de Schottky ($\Delta \log J \sim |V|$).

Φ travail qu'il faut fournir pour extraire du solide un électron pris sur le niveau de Fermi et l'amener à l'infini.

Dans le cas d'un oxyde dont le gaz des électrons de la bande de conduction est non dégénéré, cette loi prend la forme suivante [3] :

$$J_0 = B n T^{1/2} \exp\left(-\frac{\chi}{kT}\right), \quad (2.2)$$

où n concentration des électrons dans la bande de conduction et χ travail de sortie extérieur, est le travail qu'il faut fournir pour extraire du solide un électron pris sur le bas de la bande de conduction et l'amener à l'infini.

Le courant émis J_0 est, tout comme la conductivité électronique σ_e , proportionnel à la concentration n des électrons dans la bande de conduction :

$$\sigma_e = n e \mu \quad (2.3)$$

avec μ mobilité des électrons. Cette observation nous permettra de comparer les mesures d'émission aux mesures de conductivité.

2.1 État de volume d'un oxyde active

Le phénomène d'activation consiste à créer un grand nombre de donneurs d'électrons (lacunes d'oxygène : V_O). Par exemple, un chauffage sous vide à une haute température T_1 permet d'obtenir une concentration $[V_O]_{T_1}$ élevée. Cette concentration est conservée par trempe à la température T de travail de la cathode à oxyde ($T \approx 1000^\circ\text{K}$). Pratiquement, l'activation des cathodes à oxyde n'est pas d'origine purement thermique et la réduction de l'oxyde par le métal support ou les activateurs qu'il contient (Al, Ti, Mg, Zr) joue un grand rôle [3]. Quoi qu'il en soit, l'oxyde activé contient un excès de métal et se trouve hors d'équilibre avec l'atmosphère résiduelle d'oxygène qui est présente dans l'enceinte à vide. La concentration $[V_O]_{T_1}$ des donneurs d'électrons peut être considérée comme constante et l'application de la statistique de Fermi-Dirac

dans l'hypothèse d'une faible ionisation des donneurs conduit à :

$$J_0 = C [V_0]_{T_1}^{1/2} T^{5/4} \exp\left(-\frac{\chi + E_{b_1}/2}{kT}\right), \quad (2.4)$$

E_{b_1} énergie de première ionisation des lacunes d'oxygène.

L'analyse de nos résultats relatifs à l'émission sous vide de la zircone activée nous a conduit à estimer la valeur de χ à 3 eV [4]. Le travail de sortie extérieur est une énergie intrinsèque de l'oxyde, indépendante du degré d'activation. Cet ordre de grandeur de χ doit donc être confirmé par les résultats concernant la zircone en présence d'oxygène.

Nous venons d'indiquer très succinctement l'influence sur l'émission de la concentration en volume des donneurs. Il nous faut maintenant tenir compte de l'état de la surface de l'oxyde.

2.2 États de surface et chimisorption

La présence d'éléments étrangers chimisorbés à la surface d'un solide peut fortement modifier son travail de sortie. Ce phénomène a tout d'abord été étudié pour les métaux [3]. Les ions chimisorbés provoquent par effet de dipôle une variation $\Delta\Phi_s$ du travail de sortie du métal qui est proportionnelle au nombre des ions chimisorbés par unité de surface. Il y a diminution du travail de sortie dans le cas d'atome chimisorbé électropositif et augmentation dans celui d'atome chimisorbé électronégatif. Cet effet a donné lieu à de nombreuses études et nous donnerons comme exemple l'émission de rhénium en présence d'oxygène selon le travail de Cassuto [5]:

$$\Delta\Phi_s = \frac{K p_0 \exp\left(\frac{q}{kT}\right)}{1 + K p_0 \exp\left(\frac{q}{kT}\right)} \quad \Delta\Phi_s > 0 \quad (2.5)$$

avec: q chaleur de chimisorption de l'oxygène sur le rhénium,
 p_0 , pression d'oxygène.

Cette formule est celle de l'isotherme de Langmuir et correspond à un $\Delta\Phi_s$ négligeable sous faible pression d'oxygène et à une forte diminution de l'émission lorsque la pression est suffisamment élevée. Sous vide le travail de sortie du rhénium est: $\Phi_v = 5$ eV.

En présence d'oxygène, à pression constante, le travail de sortie devient

$$\Phi_v + \Delta\Phi_s(T).$$

Lorsque la température augmente, le nombre des ions chimisorbés décroît ainsi que $\Delta\Phi_s(T)$ (formule (2.5)). Il s'en suit une très rapide augmentation de l'émission qui se traduit par une „énergie d'activation apparente“ de l'émission très élevée. Cette énergie est de 10 eV pour $p_0 = 5 \times 10^{-9}$ atm:

$$\log \left[\frac{J_0}{T^2} \right] \approx \frac{10 \text{ eV}}{kT} + D. \quad (2.6)$$

Notons que „l'énergie d'activation apparente“ de l'émission est beaucoup plus grande en présence d'oxygène que sous vide: elle varie du simple au double.

Cette remarque a une portée générale car elle est liée au fait que les réactions de chimisorption sont exothermiques.

En ce qui concerne les oxydes activés ($T \approx 1000$ °K) en présence d'oxygène, la courbure des bandes d'énergie au voisinage de la surface provoque également une augmentation du travail de sortie [3]. En effet, le transfert des électrons sur les atomes d'oxygène charge négativement la surface ce qui entraîne une courbure des bandes d'énergie [6, 7]. L'empoisonnement des cathodes à oxyde activé par l'oxygène est lié d'autre part à la destruction irréversible des lacunes d'oxygène car l'oxyde est hors d'équilibre à la température de travail de la cathode. Cet effet s'accompagne de la diffusion des lacunes d'oxygène vers la surface [3].

Nous voyons que l'empoisonnement par l'oxygène des oxydes activés est un problème très complexe. Aussi nous sommes-nous essentiellement intéressés à l'émission en présence d'oxygène de l'oxyde de zirconium „non activé“.

3. Émission de la zircone en présence d'une atmosphère d'oxygène

La zircone (qualité Johnson-Matthey spectrographiquement pure, taux d'impuretés inférieur à 20 ppm) est déposée par électrophorèse sur un filament d'iridium, métal de la mine du platine, qui n'est pas susceptible de réduire la zircone. Le filament métallique, chauffé par effet Joule, est placé suivant l'axe des cylindres qui constituent les anodes. Les anodes de garde permettent de définir correctement les lignes de champ électrique et la température est mesurée par pyrométrie sur le métal, au niveau de ces anodes de garde. La diode de mesure est placée dans un bâti à ultra-vide.

Le courant thermo-électronique de l'oxyde est mesuré de 1650 à 1900 °K, dans un large domaine de pression d'oxygène (10^{-11} à 10^{-6} atm). Notons que la zircone reste blanche après les expériences alors que la zircone activée est grise [4]. Nous avons pris la précaution de contrôler la composition de l'atmosphère à l'aide d'un spectrographe de masse. La densité de courant J_0 , reportée sur la Fig. 1, est extrapolée à tension cathode-anode nulle selon la loi de Schottky qui est correctement suivie. Les mesures sont reproductibles ainsi le point M a été obtenu après que tout le réseau d'isothermes ait été tracé.

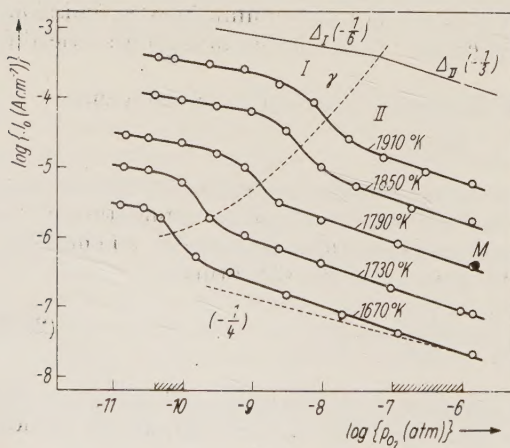


Fig. 1. Isothermes d'émission thermo-électronique de la zircone

Le réseau d'isothermes comprend deux domaines nettement distincts, le domaine I situé du côté des faibles pressions d'oxygène et le domaine II du côté des pressions plus élevées. $\log J_0$ varie linéairement avec $\log p_{O_2}$ dans ces deux domaines qui sont séparés par la courbe γ , lieu des points d'inflexion des isothermes.

$$\log J_0 = \text{const.} + x \log p_{O_2} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{domaine I: } 6 \leq \frac{1}{|x|} \leq 6,4, \\ \text{domaine II: } 2,9 \leq \frac{1}{|x|} \leq 3,2. \end{array} \right. \quad (3.1)$$

La diminution du courant thermo-électronique, à température constante, lorsque la pression augmente, peut être due à la chimisorption d'ions oxygène qui entraînerait une augmentation $\Delta\Phi_s$ du travail de sortie; c'est l'hypothèse que nous nous proposons maintenant d'envisager car Smith [8] a mis en évidence la chimisorption de l'oxygène sur la zircone de 700 à 1170 °K dans la domaine de pression 10^{-8} à 1 atm.

3.1 Hypothèse de l'émission liée à un état de surface

Dans le domaine I, la basse pression d'oxygène doit correspondre à un nombre d'ions chimisorbés peu important et à une augmentation $\Delta\Phi_s$ du travail de sortie négligeable. En effet nous verrons ultérieurement que la pente observée $x = -1/6$ est en accord avec la variation de la concentration des défauts atomiques avec p_{O_2} . La décroissance plus rapide de J_0 dans le domaine II est peut-être reliée à un accroissement du travail de sortie $\Delta\Phi_s$. Afin de répondre à cette question nous avons déduit du réseau d'isothermes quatre isobares (Fig. 2): deux d'entre elles (C, D) correspondent au domaine I et les deux autres (A, B) au domaine II. Les énergies d'activation de ces isobares sont très voisines ($H_I(J) = 6,5$ eV et $H_{II}(J) = 7$ eV), ce qui est en contradiction avec l'hypothèse de la chimisorption dans le domaine II. En effet la désorption des ions provoquée par une élévation de la température doit conduire à une „énergie d'activation apparente“ beaucoup plus élevée dans le domaine II que dans le domaine I. Ainsi pour l'émission du rhénium nous avons vu que „l'énergie d'activation apparente“ varie du simple au double suivant le domaine de pression.

Ainsi l'allure de chaque isotherme peut faire penser à un effet de chimisorption mais les caractéristiques de l'ensemble du réseau ne sont pas compatibles avec une telle hypothèse. Nous avons donc montré que l'émission de

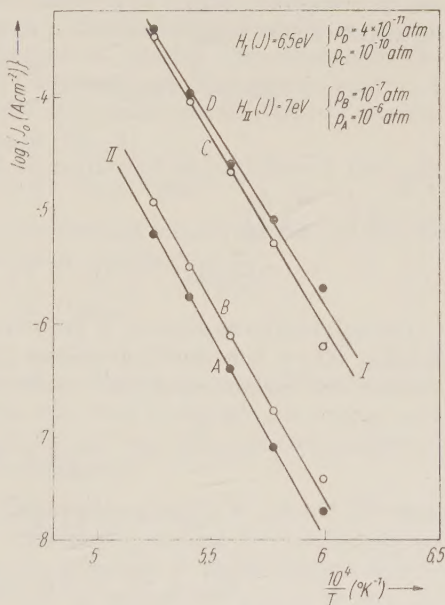


Fig. 2. Isobares d'émission thermo-électronique de la zircone

la zirconne à haute température en présence d'oxygène n'est pas liée à un phénomène de surface mais doit être déterminée par les défauts ponctuels atomiques présents dans le volume de l'oxyde. Notons que l'absence d'empoisonnement en présence d'azote est en accord avec notre conclusion.

3.2 Hypothèse de l'émission liée aux défauts atomiques en volume

Des désordres ponctuels atomiques apparaissent dans les oxydes stoechiométriques à haute température. Les désordres de Schottky et de Frenkel sont les plus importants et se traduisent pour la zirconne (ZrO_2) par

$$\text{désordre de Schottky:} \quad 0 = 2 V_O^\times + V_{\text{Zr}}^\times, [V_O^\times]^2 [V_{\text{Zr}}^\times] = K_S, \quad (3.2)$$

$$\text{désordre de } \begin{cases} \text{Frenkel:} & \text{Zr}_{\text{Zr}}^\times = \text{Zr}_i^\times + V_{\text{Zr}}^\times, [\text{Zr}_i^\times] [V_{\text{Zr}}^\times] = K_F, \\ \text{anti-Frenkel:} & \text{O}_O^\times = \text{O}_i^\times + V_O^\times, [\text{O}_i^\times] [V_O^\times] = K_{aF}, \end{cases} \quad (3.3)$$

$$(3.4)$$

(K_S , K_F , K_{aF} : constantes de la loi d'action de masse). Nous adoptons le symbolisme de Kröger (9) qui correspond, par exemple pour l'oxygène à: $\text{O}_O^\times$: 0, de charge effective nulle, sur un site cristallographique d'anion; $V_O^\times$: lacune neutre d'oxygène; $\text{O}_i^\times$: atome d'oxygène en position intersticielle; $[j]$: concentration de l'espèce j .

Les charges effectives sont définies par rapport au potentiel périodique du réseau. Par exemple $V_O^\times$ est susceptible de s'ioniser deux fois en libérant deux électrons. Ainsi $V_O^\times$ et $\text{Zr}_i^\times$ sont des donneurs et $V_{\text{Zr}}^\times$, $\text{O}_i^\times$ des accepteurs.

Nous étudions tout d'abord le désordre de Schottky, car il a été généralement admis pour la zirconne à la suite des travaux de Vest [10, 11].

3.2.1 Modèle: „désordre de Schottky“

En fait, l'oxyde n'est stoechiométrique à une température donnée que pour une pression déterminée et les concentrations de défauts atomiques en fonction de la pression d'oxygène résultent des équilibres suivants

$$\text{O}_O^\times = \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{gaz}) + V_O^\times + H_{V_O}, [V_O^\times] = K_{V_O} p_{\text{O}_2}^{-1/2}. \quad (3.5)$$

H_{V_O} est l'enthalpie de formation de la lacune neutre d'oxygène $\left(K_{V_O} = K_{V_O}^\circ \times \exp \left(-\frac{H_{V_O}}{kT} \right) \right)$

$$\text{O}_2 (\text{gaz}) = 2 \text{O}_O^\times + V_{\text{Zr}}^\times + H_{V_{\text{Zr}}}, [V_{\text{Zr}}^\times] = K_{V_{\text{Zr}}} p_{\text{O}_2}. \quad (3.6)$$

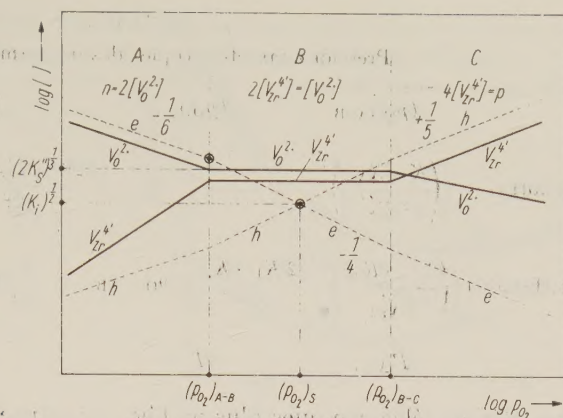
Ces relations conduisent à des expressions linéaires de $\log [\]$ en fonction de $\log p_{\text{O}_2}$. Il est donc facile de tracer un diagramme $\log [\] - \log p_{\text{O}_2}$, la pente des droites renseignant sur la nature des défauts (Fig. 3). Mais les défauts pouvant être neutres ou chargés, il faut faire intervenir les équilibres d'ionisation suivants

$$V_O^\times = V_O^{2+} + 2e + E_b, n^2 [V_O^{2+}] = K_b [V_O^\times], \quad (3.7)$$

avec V_O^{2+} lacune d'oxygène ionisée deux fois $E_b = E_{b_1} + E_{b_2}$ somme des énergies de première et deuxième ionisation.

$$V_{\text{Zr}}^\times = V_{\text{Zr}}^{4+} + 4h + E_a, p^4 [V_{\text{Zr}}^{4+}] = K_a [V_{\text{Zr}}^\times], \quad (3.8)$$

Fig. 3. Désordre de Schottky: Isothermes des concentrations de défauts ponctuels



où $V_{Zr}^{4'}$ lacune de zirconium ayant capté quatre électrons et p concentration des trous h dans la bande de valence.

Il faut tenir compte d'autre part de l'équilibre intrinsèque qui traduit le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction.

$$0 = e + h + E_i, \quad n p = K_i. \quad (3.9)$$

E_i est la largeur de la bande interdite du semi-conducteur.

Les concentrations de ces défauts ponctuels chargés sont reliées par la condition d'électro-neutralité

$$n + 4 [V_{Zr}^{4'}] = p + 2 [V_O^{2'}]. \quad (3.10)$$

Les six inconnues ($[V_O^{2'}]$, $[V_{Zr}^{4'}]$, $[V_O^{2'}]$, $[V_{Zr}^{4'}]$, n et p) peuvent être calculées à l'aide du système d'équations ci-dessus. Toutes ces équations mise à part la dernière, sont linéaires en $\log []$ et $\log p_{O_2}$. Une solution élégante consiste à définir des domaines de pression dans lesquels la relation d'électroneutralité se simplifie en raison de la prédominance d'un défaut par rapport aux autres. La création de lacunes d'oxygène est favorisée sous basse pression et le domaine A correspond à un semi-conducteur de type n (Fig. 3)

$$n = 2 [V_O^{2'}], \quad n = (2 K_b K_{V_O})^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}. \quad (3.11)$$

Lorsque la pression est élevée (domaine C) les défauts atomiques sont en majorité des lacunes de zirconium et le semi-conducteur est de type p :

$$4 [V_{Zr}^{4'}] = p, \quad p \sim p_{O_2}^{+1/5}.$$

Dans le domaine B, la pression $(p_{O_2})_S$ correspond à $n = p = K_i^{1/2}$ (Fig. 3); l'oxyde est alors exactement stoechiométrique d'après la relation d'électroneutralité.

Introduisons la constante de Schottky K_s'' qui est utile pour caractériser le type du semi-conducteur (électronique ou ionique):

$$0 = V_{Zr}^{4'} + 2 V_O^{2'}, \quad [V_{Zr}^{4'}] [V_O^{2'}]^2 = K_s''. \quad (3.12)$$

Nous verrons que la zircone est dans le domaine B partiellement ionique. Il s'en suit que la concentration des défauts atomiques est grande devant celle

Tableau 1
Pressions caractéristiques des diagrammes $\lg [] - \lg p_{O_2}$

	$(p_{O_2})_{A-B}$	$(p_{O_2})_*$	$(p_{O_2})_S$	$(p_{O_2})_{B-C}$
Schottky	$\left(\frac{K_b \cdot K_{V_0}}{8 K_S'} \right)^2$		$\frac{2^{16/3} (K_S'')^{4/3}}{K_i^2} (p_{O_2})_{A-B}$	$\frac{2^{32/3} (K_S')^{8/3}}{K_i^4} (p_{O_2})_{A-B}$
Anti-Frenkel	$\left(\frac{K_{b_1} \cdot K_{V_0}}{K_{aF}'} \right)^2$	$\frac{2 K_{b_2} \cdot K_{aF}'}{K_i^{3/2}} (p_{O_2})_{A-B}$	$\frac{1}{4} (p_{O_2})_{A-B}$	$\left(\frac{2 K_{b_2} \cdot K_{aF}'}{K_i^{3/2}} \right)^4 (p_{O_2})_{A-B}$
	H_{A-B}	H_*	H_S	H_{B-C}

des défauts électroniques plus mobiles, ce qui se traduit par

$$(2 K_S'')^{1/3} > K_i^{1/2}. \quad (3.13)$$

Cette inégalité a été respectée dans le tracé du diagramme. Les pressions de transition $(p_{O_2})_{A-B}$, $(p_{O_2})_{B-C}$ entre les différents domaines ainsi que $(p_{O_2})_S$, s'expriment en fonction des constantes des lois d'action de masse et il est donc possible de leur associer les enthalpies H_{A-B} , H_{B-C} et H_S (Tableau 1).

Nous connaissons maintenant les caractéristiques essentielles du modèle de Schottky et nous pouvons à l'aide de ce modèle, analyser les résultats de conductivité et de thermogravimétrie obtenus par Vest et Tallan sur des échantillons, frittés dans des conditions réductrices, puis réoxygénés [10, 11]. La conduction totale de la zircone à 1260 °K est reportée en fonction de la pression d'oxygène sur la Fig. 4. Nous reconnaissons les trois domaines A, B et C. Sous basse pression, le semi-conducteur est de type n (domaine A), sous forte pression de type p (domaine C: $1/5 \leq x \leq 1/4$). Cette valeur de x est confirmée par les mesures de thermogravimétrie. Les mesures de conductivité effectuées à plus hautes températures font également apparaître trois domaines et indiquent que x vaut $-1/6$ dans le domaine des basses pressions (Fig. 5). La séparation entre

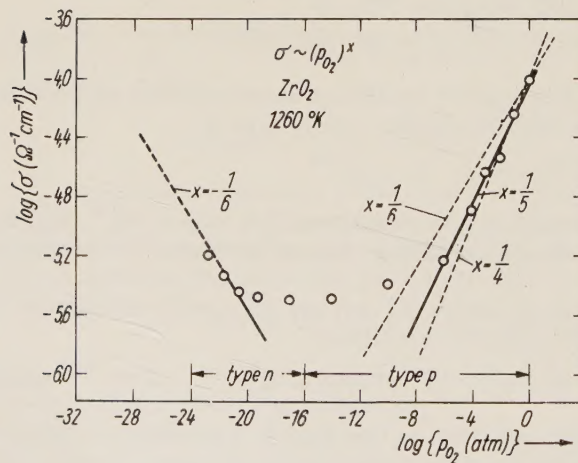
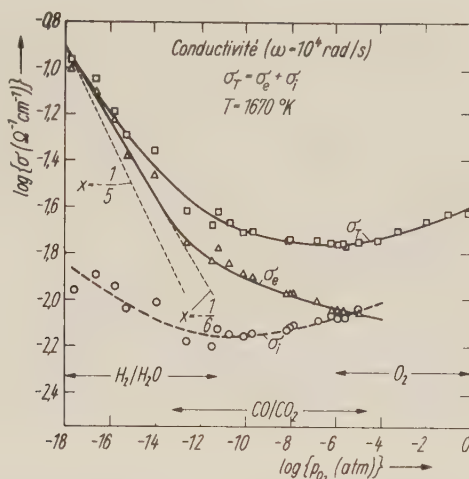


Fig. 4. Isotherme de conductivité totale de la zircone [10, 11]

Fig. 5. Isothermes des conductivités totale, électronique et ionique [10, 11]



les divers modes de conduction est effectuée par la méthode des électrodes bloquantes.

Les données théoriques et expérimentales essentielles sont rassemblées dans le Tableau 2. Les quantités n , p , J_0 , σ_e , ΔW (variation de masse) sont proportionnelles à $p_{O_2}^x$. La valeur théorique de l'exposant (n , p), selon le modèle de Schottky, est reportée ainsi que les différentes valeurs expérimentales obtenues par émission (J_0), conduction électronique (σ_e) et thermogravimétrie (ΔW). Nous constatons un accord satisfaisant dans les trois domaines de pression bien qu'une légère différence existe dans le domaine B puisque la valeur théorique de x est de $-1/4$ et la valeur expérimentale obtenue par émission est de $-1/3$. Comparons les isothermes d'émission (Fig. 1) et de conductivité (Fig. 5) mesurées à 1670 °K. D'après les mesures d'émission la pression de transition $(p_{O_2})_{A-B}$ est de 10^{-10} atm et cette pression correspond bien au passage d'une conduction de type n à une conduction mixte.

Comparons les différentes énergies relatives à l'émission et à la conduction :

Tableau 2
Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de l'exposant x

$$n, p, J_0, \sigma_e, \Delta W \sim p_{O_2}^x$$

(ΔW : Variation de masse)

Domaine de pression	Schottky		Anti-Frenkel		Résultats expérimentaux		
	n	p	n	p	J_0	σ_e	ΔW
A-I	$-\frac{1}{6}$		$-\frac{1}{6}$		$-\frac{1}{6}$	$-\frac{1}{6}$	
B-II	$-\frac{1}{4}$		$-\frac{1}{3}$		$-\frac{1}{3}$		
C		$+\frac{1}{5}$		$+\frac{1}{4}$		$\frac{1}{5} \leq$	$\leq \frac{1}{4}$

Le minimum des isothermes de conduction correspond à l'oxyde stoechiométrique dans la mesure où électrons et trous ont approximativement la même mobilité. Il en est bien ainsi d'après Vest et al. [11] mais il faut noter que cet auteur s'appuie sur des mesures du pouvoir thermoélectrique qui ne permettent pas une mesure précise du rapport des mobilités. Toutefois ce sont les seules données dont nous disposons car des mesures d'effet Hall ne sont pas réalisables à haute température sur des oxydes à faible mobilité électronique. Nous admettons donc que la mobilité des électrons et des trous est du même ordre de grandeur, en soulignant que notre propos n'est pas de déterminer les valeurs de certaines énergie caractéristiques de la zirconie mais seulement de nous assurer que les énergies mises en jeu par l'émission et la conduction sont d'un ordre de grandeur raisonnable et forment un ensemble cohérent. La variation avec la température de la pression $(p_{O_2})_S$ qui correspond au minimum de la conduction [10] nous permet d'estimer H_S , d'où (Tableau 1)

$$H_S = \frac{4}{3} H_S'' - 2 E_i + H_{A-B} \approx 4,5 \text{ eV}. \quad (3.14)$$

Le logarithme de la pression de transition entre les domaines I et II du réseau d'isothermes d'émission est reporté sur la Fig. 6, d'où

$$H_{A-B} = 6 \text{ eV} = 2 (H_{V_0} + E_b - H_S''). \quad (3.15)$$

Des mesures optiques donnent l'ordre de grandeur de la largeur E_i de la bande interdite. Sur un monocristal de $60 \mu\text{m}$ d'épaisseur, nous avons trouvé un seuil d'absorption à $5,2 \text{ eV}$. Ce résultat est en accord avec les données de la littérature [12]. L'analyse de ces résultats est délicate car les transitions entre la bande de valence et la bande de conduction s'effectuent à nombre d'onde constant et l'énergie nécessaire E_{op} est supérieure à l'énergie thermique E_i . Les cristaux n'étant pas parfaits, on a en réalité des transitions à nombre d'onde non constant et il y a une queue d'absorption qui se termine pour une énergie proche de E_i . Le problème peut encore être compliqué par la création d'excitons dont les niveaux d'énergie sont sous le bas de la bande de conduction. Avec Kröger [9]

nous admettons que

$$E_{op} \approx E_i, \text{ d'où } E_i \approx 5 \text{ eV}. \quad (3.16)$$

Les formules (3.14), (3.15), (3.16) conduisent à

$$H_S'' \approx 6,5 \text{ eV} \quad (3.17)$$

et

$$H_{V_0} + E_b \approx 9,5 \text{ eV}. \quad (3.18)$$

De plus, nous pouvons obtenir le travail de sortie extérieur χ à partir des énergies d'activation $H_A(J)$ et $H_B(J)$ des isobares d'émission (formules (2.2) et (3.11)):

$$H_A(J) = \frac{H_{V_0} + E_b}{3} + \chi = 6,5 \text{ eV}, \quad (3.19)$$

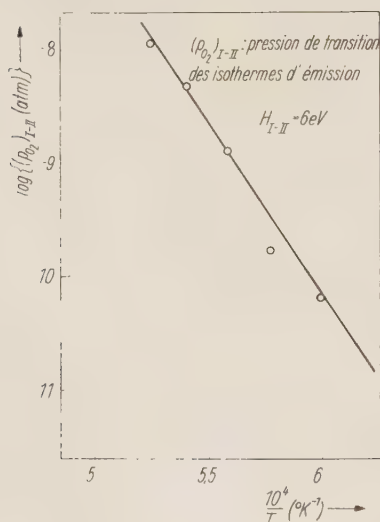


Fig. 6. Variation de la pression de transition $(p_{O_2})_{I-II}$ avec la température

d'où

$$\chi \approx 3,5 \text{ eV} . \quad (3.20)$$

Ces différentes énergies sont d'un ordre de grandeur raisonnable. En effet, Kröger [9] qui a effectué la synthèse d'informations obtenues pour des composés MX par absorption optique, luminescence, conductivité, diffusion sous champ électrique de centres colorés, indique pour $H_{V_z} + E_b$, 6 eV, 6,5 eV et 7 eV respectivement pour KI, KBr et ZnO. D'autre part, Swank [21] mesurant le travail de sortie extérieur par photo-émission et différence de potentiel de contact propose respectivement pour PbS, ZnS et ZnO, 3,3 eV, 3,9 eV et 4,6 eV. Notons que nous avons obtenu par ailleurs en étudiant l'émission de la zircone activée, un travail de sortie extérieur voisin de 3 eV [4].

D'autre part, nous avons montré que l'hypothèse de la chimisorption est inacceptable car les énergies d'activation de l'émission sont très voisines dans les domaines I et II (Fig. 2: $H_{II}(J) - H_I(J) \approx 0,5 \text{ eV}$); or ceci est en accord avec le modèle de Schottky:

$$H_B(J) - H_A(J) = \frac{H_{A-B}}{12} = 0,5 \text{ eV} . \quad (3.21)$$

Pour nous résumer: le modèle de Schottky rend compte de façon satisfaisante des résultats de conduction, de thermogravimétrie et d'émission. Un léger désaccord subsiste en ce qui concerne l'émission car la pente théorique dans le domaine B est de $-1/4$ et la pente expérimentale de $-1/3$. Il est possible que cette différence ne soit pas très significative, toutefois nous rechercherons un meilleur modèle en nous guidant à l'aide de considération de structure.

3.2.2 Modèle: "désordre anti-Frenkel"

La zircone quadratique a une structure fluorine légèrement déformée [13, 14]. Les atomes d'oxygène sont aux noeuds d'un réseau cubique simple et les atomes de zirconium sont aux centres des cubes délimités par les anions. La moitié seulement des sites disponibles étant occupée par les cations, la structure de la fluorine est à priori favorable à l'introduction d'ion oxygène en interstitiel sous pression d'oxygène élevée. Pourtant on considère généralement que la création de lacune de zirconium est plus probable en raison de la taille importante de l'anion ($r_{O^{2-}}$ (Pauling) = 1,4 Å). Cette raison est insuffisante car il a été établi que l'anion fluor qui a un grand rayon (r_{F^-} (Pauling) = 1,36 Å) se place en interstitiel dans CaF_2 lors de la dissolution de YF_3 [15]. D'autre part, la dissolution de NaF provoque la création de lacune de fluor [16, 17] et on peut donc considérer que le réseau des cations est fixe; c'est dire que le désordre de la fluorine pure doit être du type anti-Frenkel. Ce point de vue est confirmé par Ure à l'aide de mesure de conductivité et de nombre de transport [17] et par Franklin grâce à des considérations théoriques [18].

En ce qui concerne les oxydes ayant la structure de la fluorine, un grand nombre d'entre eux forment des solutions solides avec des anions interstitiels et des lacunes d'anions [19]. Nous envisageons donc l'introduction d'ion oxygène interstitiel dans la zircone mais nous nous limitons avec Kofstad au défaut atomique O_i^- en raison de la moindre taille de l'ion oxygène simplement chargé [20].

Les équilibres concernant les lacunes de zirconium (modèle de Schottky) sont remplacés par

$$\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{O}_i^\times, \quad [\text{O}_i^\times] = K_{\text{O}_i} p_{\text{O}_2}^{1/2}, \quad (3.22)$$

$$\text{O}_i^\times = \text{O}_i^- + h, \quad p [\text{O}_i^-] = K_{\text{d}_1} [\text{O}_i^\times], \quad (3.23)$$

$$\text{O}_0^\times = \text{O}_i^- + \text{V}_0, \quad [\text{V}_0] [\text{O}_i^-] = K_{\text{aF}}'. \quad (3.24)$$

Le relation d'électro-neutralité s'écrit

$$n + [\text{O}_i^-] = p + 2 [\text{V}_0^2]. \quad (3.25)$$

Le diagramme $\log [\] - \log p_{\text{O}_2}$ relatif au désordre anti-Frenkel peut être tracé à l'aide des relations (3.5), (3.7), (3.9), (3.22), (3.23), (3.25) (Fig. 7). Nous reconnaissons les trois domaines A, B et C déjà définis dans le modèle de Schottky. Dans le domaine A (basse pression) le semi-conducteur est de type n et dans le domaine C (pression élevée) de type p. Dans le domaine B les défauts atomiques sont majoritaires devant les défauts électroniques

$$K_i^{3/2} < 2 K_{\text{aF}}' K_{\text{h}_2}. \quad (3.26)$$

Les différences essentielles avec le modèle de Schottky sont les suivantes:

- la pente relative à n est dans le domaine B de $-1/3$ et non de $-1/4$ ce qui est en accord avec la pente observée en émission.
- dans le domaine C la pente pour p est de $+1/4$ et non plus de $1/5$. Ces deux dernières valeurs sont également compatibles avec les mesures de conductivité et de thermogravimétrie (Tableau 2).

Nous remarquons qu'à 1670 °K, la pression de transition $(p_{\text{O}_2})_{\text{A-B}}$ qui est de 10^{-10} atm d'après les mesures d'émission, correspond bien au minimum de conduction ionique (Fig. 5). Les pressions caractéristiques du diagramme sont reportées dans le Tableau 1. Une caractéristique importante est que l'oxyde est exactement stoechiométrique pour une pression $(p_{\text{O}_2})_s$ qui est très proche de la pression de transition $(p_{\text{O}_2})_{\text{A-B}}$. Comme dans le cas du modèle de Schottky nous nous assurerons que les énergies mises en jeu sont d'un ordre de grandeur raisonnable et forment un ensemble cohérent. Les résultats d'émission donnent: $H_{\text{A-B}} = 6$ eV. D'autre part, les défauts électroniques étant plus mobiles que les défauts atomiques, nous pouvons admettre que la conduction totale est mini-

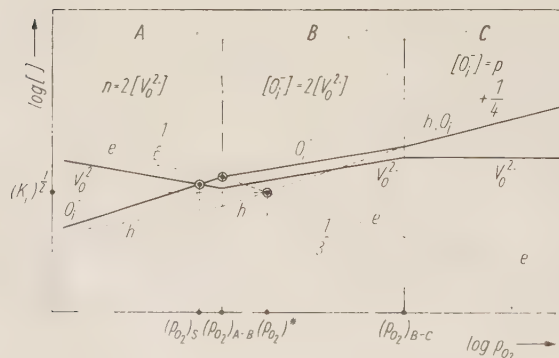


Fig. 7. Désordre anti-Frenkel: Isothermes des concentrations de défauts ponctuels

mum pour $(p_{O_2})_*$. Le déplacement de ce minimum avec la température permet d'estimer l'ordre de grandeur de l'énergie H_* qui est associée à $(p_{O_2})_*$:

$$H_* \approx 4,5 \text{ eV}, \quad (3.27)$$

d'où

$$H_* - H_{A-B} = -1,5 \text{ eV} = E_{b_2} + H'_{aF} - \frac{3}{2} E_1. \quad (3.28)$$

Or $E_1 \approx 5 \text{ eV}$; il vient

$$E_{b_2} + H'_{aF} \approx 6 \text{ eV}. \quad (3.29)$$

D'autre part

$$\frac{H_{A-B}}{2} = H_{V_0} + E_{b_1} - H'_{aF} = 3 \text{ eV}. \quad (3.30)$$

Il s'en suit

$$H_{V_0} + E_{b_1} \approx 9 \text{ eV}. \quad (3.31)$$

Cette quantité intervient dans l'énergie d'activation $H_A(J)$ de l'émission (formule (3.19)). D'où

$$\chi \approx 3,5 \text{ eV}.$$

Il nous reste à vérifier que dans ce modèle l'énergie d'activation de l'émission prend des valeurs proches dans les domaines A et B:

$$H_B(J) - H_A(J) = \frac{H_{A-B}}{6} = 1 \text{ eV}. \quad (3.32)$$

C'est un ordre de grandeur correct puisque nous avons obtenu expérimentalement

$$H_{II}(J) - H_I(J) = 0,5 \text{ eV}.$$

En résumé: le modèle „anti-Frenkel“ rend compte des résultats de conduction, de thermogravimétrie et d'émission. Il présente l'avantage sur le modèle de Schottky d'expliquer la pente $-1/3$ observée en émission.

4. Conclusion

Nos résultats relatifs à l'émission de la zircone en présence d'oxygène montrent que ce n'est pas la chimisorption qui contrôle l'émission mais les défauts ponctuels atomiques dans le volume de l'oxyde. Ce point est acquis en montrant que la chimisorption ne peut expliquer les caractéristiques du réseau d'émission mais que, par contre, des modèles de désordre atomique permettent de relier les mesures d'émission, aux mesures de conductivité, de nombre de transport et de thermogravimétrie.

Nous notons que le désordre anti-Frenkel, avec des ions oxygène interstitiels simplement chargés, correspond à l'ensemble des résultats expérimentaux. De plus la nature des défauts ponctuels atomiques dans la fluorine et les oxydes de même structure montre qu'il est très raisonnable d'envisager avec Douglas et Wagner [22] et Kofstad [20] ce type de défaut pour la zircone.

L'étude de la stoechiométrie dans les solides est généralement abordée à l'aide de mesures de conductivité et de thermogravimétrie. Nous voyons que l'émission peut être associée à ces méthodes d'investigation. Par exemple, nos mesures permettent de prévoir que dans l'air les lacunes d'oxygène ne seront le défaut

atomique le plus important qu'à très haute température. L'émission présente l'avantage sur la conductivité de permettre de suivre la concentration des électrons même lorsque ceux-ci ne sont pas majoritaires. En effet, la conductivité dépend de la concentration des défauts ponctuels majoritaires, électrons, défauts atomiques, trous et de leur mobilité. L'émission apparaît donc comme une méthode d'investigation des défauts ponctuels atomiques dans les solides.

Bibliographie

- [1] J. P. LOUP et A. M. ANTHONY, *Rev. Hautes Temp. et Réfract.* **1**, 15 (1964).
- [2] J. P. LOUP et A. M. ANTHONY, *Rev. Hautes Temp. et Réfract.* **1**, 193 (1964).
- [3] G. HERMANN et S. WAGENER, *The Oxide-Coated Cathode*, Chapman and Hall, 1951.
- [4] J. P. LOUP et A. M. ANTHONY, *C.R. Acad. Sci. (France)* **269**, (B), 918 (1969).
- [5] A. CASSUTO, A. PENTENERO et P. LE GOFF, *C.R. Acad. Sci. (France)* **260**, 1974 (1965).
- [6] H. J. KRUSEMYERE et D. G. THOMAS, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 78 (1958).
- [7] P. AIGRAIN et C. DUGLAS, *Z. Elektrochem.* **56**, 363 (1952).
- [8] T. SMITH, *J. Electrochem. Soc.* **111**, 1020 (1964).
- [9] F. A. KRÖGER, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland Publ. Co., 1964.
- [10] R. W. VEST et N. M. TALLAN, *J. Amer. Ceram. Soc.* **48**, 472 (1965).
- [11] R. VEST, N. TALLAN et W. C. TRIPP, *J. Amer. Ceram. Soc.* **47**, 635 (1964).
- [12] R. E. SALOMON, G. B. ADAM et W. M. GRAVEN, *J. Electrochem. Soc.* **110**, 1163 (1963).
- [13] H. J. STOCKER, R. COLLONGUES et M. MOSER, *C. R. Acad. Sci. (France)* **246**, 1698 (1958).
- [14] G. TEUFER, *Acta cryst.* **15**, 1187 (1962).
- [15] J. SHORT et R. ROY, *J. phys. Chem.* **67**, 1860 (1963).
- [16] D. ROY et R. ROY, *J. Electrochem. Soc.* **111**, 421 (1964).
- [17] R. W. URE, *J. chem. Phys.* **26**, 1363 (1957).
- [18] A. D. FRANKLIN, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 823 (1968).
- [19] L. E. ROBERTS, *Adv. Inorg. Chem.* **6**, 66 (1962).
- [20] P. KOESTAD, *High Temperature Oxidation of Metals*, Wiley, 1966.
- [21] R. K. SWANK, *Phys. Rev.* **153**, 844 (1961).
- [22] D. L. DOUGLAS et C. WAGNER, *J. Electrochem. Soc.* **113**, 671 (1966).

(Received December 22, 1969).

